

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-151066

(43)Date of publication of application : 24.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-342532

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.2000

(72)Inventor : FUJIMOTO MASAHISA

IKEDA HIROAKI

FUJITANI SHIN

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material for lithium secondary batteries, which is provided with both of large capacity that silicone has and an outstanding cycle performance that carbon represented by graphite has.

SOLUTION: The active material particles, which are obtained by covering base particles consisting of silicon, germanium, or these alloys substantially with carbon layers, are used as the negative electrode material for lithium secondary battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151066

(P2002-151066A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-342532 (P2000-342532)

(22) 出願日 平成12年11月9日 (2000.11.9)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 池田 博昭

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100111383

弁理士 芝野 正雅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料

(57) 【要約】

【課題】 シリコンの大きな容量と黒鉛に代表される炭素の持つ優れたサイクル性能を兼ね備えたリチウム二次電池用負極材料を提供する。

【解決手段】 シリコン、ゲルマニウム又はこれらの合金からなる基体粒子を、炭素層で実質的に被覆した活物質粒子をリチウム二次電池用負極材料として使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン、ゲルマニウム又はこれらの合金からなる基体粒子が、炭素層で実質的に被覆された活物質粒子からなるリチウム二次電池用負極材料。

【請求項 2】 前記炭素層を構成する炭素の重量が、前記基体粒子に対し、0.119～0.696の重量比率であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項 3】 前記炭素層を構成する炭素の重量が、前記基体粒子に対し、0.215～0.615の重量比率であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項 4】 前記請求項 1～請求項 3 に記載のリチウム二次電池用負極材料と結着剤とを、導電芯体に塗着又は圧着したことを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】 前記請求項 4 に記載のリチウム二次電池用負極を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池において、特にその負極材料に関するものであって、リチウムを吸蔵、放出する負極に使用されてなるものである。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池はそのエネルギー密度の大きさから、次世代の二次電池として注目されている。しかしながら、リチウム金属を負極に用いるため、充放電に伴ってリチウムの溶解析出が生じ、デンドライトの生成や電極の変形が生じるためにサイクル性能が良いとはいえない。この問題を解決するために、リチウム合金負極や炭素負極が考案されている。前者のリチウム合金負極を用いた場合には、サイクルが進むにつれてリチウム合金の微粉化が進行するために、サイクル性能が悪いという欠点がある。後者の炭素負極を用いた場合には、理論容量が 372mAh/g と低いため、金属リチウム負極を用いた場合に比べて、大幅にエネルギー密度が低下するという欠点がある。

【0003】ところで、電池を装着する応用機器側からはより一層のエネルギー密度向上が要求されており、炭素負極を用いたリチウム二次電池と同等以上のサイクル性能と、より一層の高エネルギー密度を持ち合わせたリチウム二次電池が要望されている。

【0004】そこで、炭素（黒鉛）に比べて大きな容量を有するシリコン（Si）粉末を、黒鉛粉末と共に混合した負極が提案されている（例えば特開平9-249407号公報を参照）。これはシリコンの大きな容量と黒鉛の優れたサイクル性能を兼ね備えることを狙ったものであるが、実際にはシリコン自身のサイクル性能が低いため、電極全体のサイクル性能は劣ったものとなり、リチウム二次電池へ採用することは困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】係る問題点に鑑みて本発明はなされたものであって、シリコンの大きな容量と黒鉛に代表される炭素の持つ優れたサイクル性能を兼ね備えたリチウム二次電池用負極材料を提案するものである。そして、係るリチウム電池用負極材料を用い、放電容量が大きくサイクル特性が改善された負極及びこれを使用したリチウム二次電池を提供するものである。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用負極材料は、シリコン、ゲルマニウム又はこれらの合金からなる基体粒子を炭素層で実質的に被覆された活物質粒子からなるものである。

【0007】前記炭素層を構成する炭素の重量としては、前記基体粒子に対し0.119～0.696の重量比率、更に望ましくは、前記基体粒子に対し0.215～0.615の重量比率とするものである。

【0008】このリチウム二次電池用負極材料と結着剤とを導電芯体に塗着又は圧着することによって、リチウム二次電池用負極を構成し、このリチウム二次電池用負極を用いてリチウム二次電池とするものである。

【0009】ところで、基体粒子を炭素層で実質的に被覆した活物質粒子を提供するに当たり、単に基体粒子と炭素とを単に混合する方法では、このような構造は得られない。また、基体粒子と炭素の元となる有機物とを混合し、熱処理することによって、有機物を炭化させる方法であっても同様に難しい。

30 【0010】本発明の基体粒子を炭素層で実質的に被覆された活物質粒子を提供するには、例えば、耐熱性基板上に基体粒子となるシリコン粒子粉末を粘性剤と共に塗布し、これに炭素層の原料である黒鉛をターゲットとしてスパッタリング法を施した後、この塗布膜を剥離して粉砕、その後同様の手順で再度塗布して、上記スパッタリング法を施すという工程を繰り返し、シリコン粒子上に炭素層を形成させる方法が挙げられる。

40 【0011】また、ターゲットとしての黒鉛の代わりにビッチなどを使用して同様にスパッタリング法を繰り返し、粉砕した後、熱処理してビッチを炭化させてもよい。但し、この場合、 1500°C 以上では炭素とシリコンが反応してSiCを形成するために、処理温度を 1500°C 未満とする必要がある。また、あらかじめ、基体粒子に触媒となるニッケルなどの金属を無電解鍍金あるいはスパッタリング法により付着させておいた方が望ましい。これらの触媒金属が存在すれば、 1500°C 程度の温度で黒鉛化をある程度進行させ、炭素層を黒鉛活物質として作用させることが可能である。

50 【0012】高容量で優れたサイクル性能を有する負極材料を提供するには、先ず高容量の活物質を選択する必要がある。そこで、負極材料の候補としてはリチウム金属以外に、シリコン、ゲルマニウム、錫（Sn）、アルミ

ニウム (Al) などが挙げられる。この中でもシリコン、ゲルマニウムは特に高容量で Li_{1-x}Si 、 Li_{1-x}Ge の組成までリチウムを吸蔵することが可能であり、同様にシリコン-ゲルマニウム合金も高容量となる。

【0013】しかしながら、これらの半導体からなる負極材料は、リチウムが吸蔵・放出されるに従い膨張・収縮するため、微粉化が生じやすく、サイクル性能が秀逸とは言えない。従って、単に炭素と混合するだけでは優れたサイクル性能は得られない。

【0014】本発明では、これらの材料が、リチウムの吸蔵・放出時の膨張・収縮によって微粉化しても集電性を損なわないように、これらの材料の表面を炭素層で実質的に被覆するものである。リチウムが炭素に吸蔵されても炭素自体構造が破壊されないので、充電により基体粒子が膨張しても被覆層である炭素層が破壊されることはない。一方、シリコン等の基体粒子は充放電後微粉化していくが、外側を覆っている炭素層が保持され、活物質粒子の形状を保ち、集電性に悪影響が生じない。このため、基体粒子である基体粒子が微粉化しても充放電能力が失われることなく優れたサイクル性能が得られる。

【0015】ここで、基体粒子の大きさを略 $10\mu\text{m}$ 程度以下とするのが、負極への充填密度及び集電性の観点から好ましいと言える。これより大きすぎると、サイクル数が進行して基体粒子が崩壊した場合、活物質粒子の形状を炭素層で維持できにくくなるからである。

【0016】但し、炭素層が薄すぎる場合、微粉化した基体粒子の包装効果が小さくなり、集電性が悪化する。一方、炭素層が厚すぎる場合、リチウムイオンが透過できず、リチウムと主活物質としての基体粒子の反応性が乏しくなり、容量が低下する。従って、炭素層の厚みには好ましい範囲が存在する。検討の結果、基体粒子に対する炭素層を構成する炭素の重量比で $0.119 \sim 0.696$ の範囲、中でも $0.215 \sim 0.615$ と設定するのが最適である。

【0017】ところで、本発明二次電池で使用される正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、リチウムを含有した MnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ が例示できる。

【0018】この正極に用いる導電剤としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維などの炭素材料が例示される。

【0019】また、本発明のリチウム二次電池用負極や正極に用いる結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルクロリド、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンタポリマー、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、フッ素ゴム、ポリアミド酸が例示される。ここで、正極に用いる結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンが好適である。

【0020】更に、正、負極を電気的に絶縁するセパレータとしては、ポリプロピレン製不織布や、微多孔性ポリプロピレンフィルム、微多孔性ポリプロピレン不織布などの電解液吸収性の材料が例示される。

【0021】また、セパレータに含浸される非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、 γ -ブチロラクトン (γ -GBL) 等の環状カルボン酸エステルと、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、メチルアセテート (MA) 等の鎖状カルボン酸エステルとの混合溶媒や、その混合溶媒に、テトラヒドロフラン (THF) 等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン (DME) 等の鎖状エーテルを添加した溶媒が例示される。これらの溶媒の中でも、ジメチルカーボネートを含有することが好ましく、ジメチルカーボネートとエチレンカーボネートを有することが好適であり、ジメチルカーボネートとエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを含むものがより好ましく、エチレンカーボネート量としては25体積%~40体積%が特に好ましい。

【0022】更に、非水電解液の溶質としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 等の無機酸の塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機酸の塩が例示される。これらの溶質の中でも、六フッ化リン酸リチウムが好適である。そして、溶質の添加量としては 0.8mol/l リットル ~ 1.6mol/l リットルが好適であり、 1.0mol/l リットル ~ 1.4mol/l リットルが最適である。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池用負極材料を準備する工程、この材料を用いた負極、この負極を用いた試験セルの作製について、述べていく。

〔負極材料の作製〕平均粒径 $1\mu\text{m}$ のシリコン粉末を基体粒子とし、この基体粒子と粘性剤 (PVdF) とを、PVdF の濃度が基体粒子と粘性剤との2%となるよう混合、NM 溶媒に分散させ、粘性剤を溶解させた。その後、溶解させたものを30分らいかい機でらいかいしてスラリーを得た。このスラリーをドクターブレード法によって、銅箔上に塗布、乾燥した。これを基板として、炭素（黒鉛）をターゲットとして、炭素を6時間スパッタリング法により炭素を被着させた後、炭素が付着した基体粒子からなる層を銅箔から剥離しこれを粉碎して、再び平均粒径 $1\mu\text{m}$ の粉末とした。この粉末を、上記と同様に、再び銅箔上に塗布後、スパッタリング、剥離、粉碎、そして平均粒径 $1\mu\text{m}$ の粉末とする操作を、5~22回繰り返した。

【0024】顕微鏡で得られた粒子粉末を観察したところ、粒子表面が黒色で覆われており、シリコンからなる基体粒子が、炭素層で実質的に被覆されているのを確認

した。少なくとも5回以上操作を重ねると、殆どの基体粒子の表面が炭素層で被覆されていた。また、得られた粒子粉末を化学分析したところ、回数を重ねるほど、炭素層の厚みが大きくなることがわかった。表1に、操作回数、得られた活物質材料粉末におけるシリコン（基体粒子）と炭素の重量比、この重量比から負極材料の粒子*

*が球形と仮定して算出した、炭素層の厚み（計算値）を示す。尚、炭素層を構成する炭素の重量は、出発原料であるシリコンのスパッタリング前後の重量差から算出している。

【0025】

【表1】

活物質	操作回数	炭素層／シリコン (重量比)	炭素層の厚み (μm)
a	5	0.119	0.04
b	8	0.215	0.07
c	12	0.317	0.10
d	15	0.424	0.13
e	19	0.615	0.18
f	22	0.696	0.20

【0026】〔負極の作製〕得られた負極材料a～負極材料fと、結着剤（PVdF）とを、PVdFの濃度が各負極材料と粘性剤との2%となるよう混合、NMP溶媒に分散させ、結着剤を溶解させた。その後、溶解させたものを30

分らいかい機でらいかいしてスラリーを調製した。【0027】このスラリーをドクターブレード法によって電解銅箔上に塗布、乾燥して6種類の負極（作用極）を得た。尚、負極の塗布厚みは5 μm とした。

〔対極、参照極の作製〕対極には厚み0.9mmのリチウム金属を用い、電極面積が作用極に比べて20%大きくなるように成形した。また、参照極にはリチウム金属を用いた。

〔試験セルの作製〕作用極と対極とを、ポリプロピレン製セパレータを介して積層した後、ガラス板で挟んで、30電極群とした。この電極群を、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1モル／リットル濃度で溶解させたエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）※

※の混合溶媒（体積比1：1）からなる電解液に浸漬した。そして、参照極を電極群に触れないように電解液に浸漬、配置して、試験セルA～試験セルFを作製した。

（比較例）炭素粉末である黒鉛粉末とシリコン粉末とを重量比5：42で混合し、スラリー化した後、電解銅箔上に塗布して負極を作製した。負極以外は上記と同様にして試験セルGを作製した。尚、この負極における炭素とシリコンの重量比率は、活物質aと同じにしている。

〔充放電サイクル試験〕上記のとおり準備した試験セルA～試験セルGを用い、参照極基準で充電を4.2Vまで、放電を2.75Vまで、充放電の電流密度を0.1mA/ cm^2 として、充放電サイクル試験を行った。

【0028】表2に、各試験セルの1サイクル、10サイクルにおける作用極の重量当たり放電容量（mAh/g）及び容量維持率（%）を示す。

【0029】

【表2】

試験セル	1サイクル目の 容量（mAh/g）	10サイクル目の 容量（mAh/g）	容量維持率 （%）
A	1150	1012	88
B	1068	983	92
C	995	955	96
D	928	918	99
E	850	823	97
F	797	693	87
G	1242	599	48

【0030】この結果より、試験セルA～試験セルFは、比較例の試験セルGに比べて、容量が大きく、容量維持率も大きいので、サイクル特性に優れたものである。そして、試験セルA～試験セルFの中でも、試験セルB～Eの容量維持率が秀逸である。この理由は、試験セルA～試験セルFにおける基体粒子であるシリコンに

対する炭素層を構成する炭素の重量比率が0.119～0.696であるのに対し、試験セルB～試験セルEにおける炭素の重量比率が0.215～0.615であることに起因する、と考えられる。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、リチウム二次電池に使

用される負極材料の微粉化を抑制し、そのサイクル性能＊ ＊を向上させるものであり、その工業的価値は大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) SH029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AM03

AM04 AM05 AM07 DJ08 DJ16

HJ01

SH050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09

CB11 DA09 EA08 EA24 FA17

FA18 GA22 GA23 HA01